

10/088049 PCT/EP 00/071

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP00/7980/



REC'D 03 OCT 2000  
WIPO PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 199 44 799.3  
**Anmeldetag:** 18. September 1999  
**Anmelder/Inhaber:** TETRA WERKE Dr.rer.nat. Ulrich Baensch GmbH,  
Melle/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Verbesserung der Wasserqualität von  
Hälterungswässern  
**IPC:** C 02 F, A 01 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 21. Juli 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

*Wischinger*

## TE TRA WERKE

## Herrenteich 78

49324 Melle

# Verfahren zur Verbesserung der Wasserqualität von Hälterungswässern

Die Erfindung betrifft einzelne Verfahren zur Verbesserung der Wasserqualität bzw. Korrektur und Einstellung wichtiger chemischer Wasserparameter von biologischen Hälterungssystemen unter Verwendung ökologisch neutraler, chemisch und mikrobiologisch wirkender Wasserzusätze, eine Kombination mehrerer Verfahren zur Verbesserung der Wasserqualität in biologischen Hälterungssystemen sowie ein hierbei verwendbares Ein- oder Mehrkomponentenprodukt.

In biologischen Hälterungssystemen, z. B. Aquarien, Aquaterrarien und Gartenteichen, kommt es durch die tägliche Fütterung der darin gehälterten Fische und anderen Wassertiere zu kumulierenden Veränderungen wichtiger chemischer Wasserparameter und demzufolge zu einer ständigen Verschlechterung der Wasserqualität. Daraus leitet sich eine entsprechend reduzierte Lebensqualität der gehälterten Fische und anderen Wassertiere ab.

Besitzt das Ausgangswasser, z. B. Leitungswasser, eine ausreichende Qualität, so lässt sich durch häufige teilweise oder vollständige Wasserwechsel einer hälterungsbedingten Verschlechterung der Wasserqualität entgegenwirken. Die Prozedur des Wasserwechsels ist für den Aquarianer umständlich und unbequem, für die gehälterten Fische und anderen Wasserorganismen nicht ohne, z. T. erhebliche

Gefährdung durch unerwünschte Eigenschaften bzw. Zusammensetzungen des frischen Ausgangswassers, wie beispielsweise Chlor oder Schwermetalle.

5 Eine Minimierung der Wasserwechselhäufigkeit und -menge wäre demnach erstrebenswert, wenn es - wie in der vorliegenden Erfahrung beschrieben - gelingt, die Verschlechterung der Wasserqualität zurückzudrängen oder zu eliminieren.

Im einzelnen kommt es in biologischen Hälterungssystemen zu folgenden, die Wasserqualität verschlechternden Veränderungen wichtiger Wasserparameter. Diesen wird teilweise durch bereits bekannte Maßnahmen begegnet.

A) Ein Beispiel für solche Veränderungen ist der Anstieg der Phosphatkonzentration durch ständigen Eintrag mit dem Futter. Der Phosphatanstieg auf Werte über 10 - 20 mg/l ist 15 nachteilig, da das unerwünschte Algenwachstum durch Phosphat gefördert wird.

Bekannt sind folgende Maßnahmen zur Phosphatreduktion:

a) Bindung von Phosphat an  $Al^{3+}$ - und/oder  $Fe^{3+}$ -Oxide (Hydroxidgruppen enthaltende Granulate) die in das 20 Filtersystem eingebracht werden. Nachteilig ist ihre begrenzte Kapazität. Nach ihrer Erschöpfung wird es erforderlich, die Granulate auszuwechseln, was häufig recht umständlich ist. Mißt der Aquarianer nicht 25 regelmäßig den Phosphatgehalt, wird er die Erschöpfung des Materials nicht erkennen und die  $PO_4^{3-}$ -Konzentration im Hälterungswasser wird wieder ansteigen, d.h. der Behandlungserfolg dieser Methode ist häufig nur unzureichend.

b) Der Zusatz gelöster anorganischer  $\text{Al}^{3+}$ - und/oder  $\text{Fe}^{3+}$ -Salze führt bei regelmäßiger Anwendung ebenfalls zur Senkung der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration. Nachteile dieses Verfahrens sind:

5 - Hohe Fischtoxizität der gelösten anorganischen  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Salze,

- Anreicherung des Wassers mit Anionen, wie z. B. Chlorid und Sulfat,

- Reduktion der Carbonathärte, des  $\text{HCO}_3^-$ -und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gehaltes und damit

10 - Verringerung der Pufferkapazität,

- Senkung des pH-Niveaus und Gefahr des Säuresturzes bei  $\text{KH} = - 0 \text{ °dH}$ ,

- Trübung des Wassers und unschöne Ausflockung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , und  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

B) Ein weiteres Beispiel für die genannten unerwünschten Veränderungen ist der Anstieg der Nitratkonzentration durch ständigen Eintrag von Proteinen und anderen Stickstoffquellen mit dem Futter. Alle aus dem Futter ~~herrührenden Stickstoffquellen, zum großen Teil Proteine,~~

20 werden mikrobiell über Ammoniak und Nitrit zu Nitrat oxidiert. Der ständige Nitratanstieg stellt eine unnatürliche Belastung des Hälterungswassers dar, der für den Aquarianer unerwünscht ist. Häufig ist bereits der Nitratgehalt des Ausgangswassers so hoch, z. B. bei 25 - 50 mg/l, sodaß die natürlichen  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration von wenigen mg/l durch Wasserwechsel nie erreichbar werden.

Zur Senkung des Nitratgehaltes sind folgende Maßnahmen bekannt:

a) Senkung des Nitratgehaltes durch Anionenaustauscher, meist in Chloridform. Nachteilig hierbei ist der Ersatz der Nitrationen durch die Beladungsanionen des Austauschers, meist Chlorid, und der Ersatz von Sulfat- und Hydrogencarbonationen. Neben der unerwünschten Absenkung der Carbonathärte wird die chemische Wasserzusammensetzung völlig verändert.

b) Denitrifikation in anaerobem Milieu bzw. in Anaerobreaktoren. Durch Einbringung von praktisch unlöslichem, biologisch abbaubarem organischem, stickstofffreiem Material in Granulatform in das Filtersystem werden durch starke O<sub>2</sub>-Zehrung anaerobe Bereiche geschaffen, in denen Nitrat als Sauerstoffquelle zu N<sub>2</sub> reduziert wird. Nachteilig ist:

- die unsichere Dosierung,
- die unsichere Prozesssteuerung und Prozessbeherrschbarkeit,
- die bei kleinen NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentrationen zu erwartende Sulfatreduktion zu hochgiftigem Schwefelwasserstoff.

c) Die nitrifikationsbedingte Absenkung der Carbonathärte bildet ein weiteres Beispiel für die genannten unerwünschten Wasserveränderungen. Die Oxidation des ständig zugeführten organischen Stickstoffes läuft über die von nitrifizierenden Bakterien ermöglichte Oxidation von Ammoniak zu Nitrit. Bei diesem biologischen Prozeß

entsteht pro Mol Ammoniak ein Mol  $H^+$ -Ionen. Die freigesetzten  $H^+$ -Ionen reagieren mit vorhandenen Basen, meist Hydrogencarbonat als Bildner der Carbonathärte, unter Protonierung und Reduktion der Carbonathärte.

5 Zur Kompensierung der Carbonathärte-Verluste (bzw.  $HCO_3^-$ -Verluste) aber auch zur Erhöhung der Carbonathärte sind folgende Maßnahmen bekannt:

a) Zusatz von  $NaHCO_3$  und/oder  $Na_2CO_3$  als Pulver oder als Lösung. Das Verfahren funktioniert zuverlässig, ist aber mit dem folgenden Nachteilen behaftet:

- Bei  $NaHCO_3$ /  $Na_2CO_3$ -Gemischen kommt es zu raschen pH-Erhöhungen im Hälterungswasser, die zu erheblichem Stress der Organismen führen.

15 - In Wässern mit erhöhten Ammoniumgehalten wird parallel zur pH-Erhöhung eine u. U. tödliche Menge an Ammoniak freigesetzt.

- Die Wasserlöslichkeit von  $NaHCO_3$  ist relativ niedrig, so daß hochkonzentrierte flüssige Produkte mit bequemer Anwendung nicht möglich werden.

20 b) Zusatz von frisch zubereiteten Lösungen, die neben gelöstem Calciumhydrogencarbonat noch viel freies  $CO_2$  enthalten. Das überschüssige  $CO_2$  kann zu einer raschen  $CO_2$ -Schädigung der Organismen führen. Neben der  $HCO_3^-$ -Konzentration wird hier auch die  $Ca^{2+}$ -Konzentration erhöht, was nicht immer erwünscht ist.

Ferner können chemisch und biologisch verursachte Verluste an gelöstem Calciumhydrogencarbonat unerwünschte Wasserveränderungen herbeiführen. Durch  $\text{CO}_2$ -Verbrauch und die damit verbundene pH-Erhöhung wird das Kalk/Kohlensäure-Gleichgewicht in Richtung Kalkabscheidung verschoben. Der nachteilige Verlust an gelöstem  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  führt zu einer entsprechenden Senkung der Calciumkonzentration und der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration (Carbonathärtesenkung).

Zur Kompensierung der Verluste an  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  bzw. dessen Erhöhung sind folgende Maßnahmen bekannt:

- a) Zusatz von Lösungen, die neben  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  noch viel freies  $\text{CO}_2$  enthalten. Diese Maßnahme ist mit den oben geschilderten Nachteilen behaftet. Ein weiterer Nachteil liegt in der Umständlichkeit des Verfahrens, da die  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen durch Auflösung von  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in  $\text{CO}_2$ -angereichertem Wasser mühsam hergestellt werden müssen. Durch Zusatz von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$  lässt sich auch eine Lösung herstellen, die zusätzlich  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  enthält.
- b) Zusatz von festem Gemischen, die äquivalente Mengen an  $\text{NaHCO}_3$  und löslichen Ca, Mg-Salzen (meist Chloride) enthalten. Durch Auflösen dieser Gemische in Hälterungswasser werden die Ionen  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^-$  eingebracht. Neben dem erwünschten  $[\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-]$  enthält jetzt das Wasser auch die äquivalente Menge an  $\text{NaCl}$  (oder auch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), die unerwünscht ist. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Einbringung von Fremdsalzen, z. B.  $\text{NaCl}$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Schließlich verändert auch ein Verbrauch von gelöstem Kohlendioxid die Wasserqualität.

5 Algen, Wasserpflanzen und autotrophe Mikroorganismen verbrauchen ständig gelöstes Kohlendioxid. Neben dem dadurch erhöhten pH-Wert entsteht eine CO<sub>2</sub>-Mangelsituation, die sich nachteilig auf chemische und biologische Vorgänge auswirkt.

Zum Ausgleich des CO<sub>2</sub>-Mangels sind folgende CO<sub>2</sub>-Zusatzmaßnahmen bekannt:

10 a) Zufuhr von CO<sub>2</sub>-Gas aus CO<sub>2</sub>-Druckflaschen. Problematisch bei dieser Methode sind:

- die schwer einstellbare und kontrollierbare Dosierung,
- der Preis,
- Sicherheitsrisiken, die mit dem Druckgas-System verbunden sind.

b) CO<sub>2</sub>-Erzeugung durch anodische Oxidation einer Graphitelektrode. Das System beinhaltet folgende Nachteile:

---

20

- schlechte Dosierbarkeit,
- CO<sub>2</sub>-Peaks durch sekundäre chemische Prozesse an der Kathode, verbunden mit starker Entkalkung,
- Entstehen von Knallgas,
- Bildung von Chlor in chloridreicherem Wässern.

c) Erzeugung von CO<sub>2</sub> in externen Gärungsreaktoren. Auch hier bestehen gravierende, systembedingte Nachteile, z.B.:

5

- Starke Temperaturabhängigkeit des Fermentations-/Gärungsprozesses,
- schwer beherrschbarer Prozess,
- sehr schlechte Dosiermöglichkeit und Dosierkonstanz.

Die verschiedenen aufgezeigten Probleme erscheinen zunächst heterogen und nicht mit einem Prinzip lösbar.

10

Überraschend existiert jedoch für alle Teilprobleme eine gemeinsame Lösung, die folgende chemische und mikrobiologische Prinzipien umfaßt:

15

- Nutzung der mikrobiologischen Aktivität der Wässer und insbesondere der Filtersysteme in den Hälterungssystemen, die aerobe und anaerobe Prozesse beinhaltet.
- Verwendung von Komponenten, Produkten und Zubereitungen, die z. T. oder vollständig biologisch abbaubar sind.
- Verknüpfung von mikrobiologischen und chemischen Prozessen im Hälterungssystem.

20

- Verwendung von Komponenten, Produkten und Zubereitungen, die nur die gewünschte Funktion erfüllen, aber keine unerwünschten Zusatzstoffe einbringen oder kumulieren lassen.

- Verwendung von Komponenten, Produkten und Zubereitungen, die völlig sicher für Fische und andere Wasserorganismen sind.

5

- Alle Produkte und Methoden verhalten sich ökologisch neutral und führen nicht zu sekundären Verschlechterungen der Wasserqualität.

10

- Alle geforderten Funktionen werden allein von sehr einfach zu handhabenden und zu dosierenden Wasserzusätzen ermöglicht.

15

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Verbesserung der Wasserqualität von biologischen Hälterungssystemen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem Hälterungssystem einzeln oder in beliebiger Kombination

- a) zur Senkung der Phosphatkonzentration mindestens ein leicht- oder schwerlösliches  $Al^{3+}$ -,  $Fe^{3+}$ -,  $TiO^{2+}$ -,  $ZrO^{2+}$ - oder  $Ca^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure;

20

- b) zur Senkung der Nitratkonzentration bzw. Begrenzung des Nitratanstiegs mindestens eine wasserlösliche N-freie, biologisch abbaubare organische Verbindung;

---

- c) zur Erhöhung der Carbonathärte bzw. der  $HCO_3^-$ -Konzentration mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure;

25

- d) zur Erhöhung der Gesamthärte bzw. der Konzentration an  $Ca^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -hydrogencarbonaten eine Mischung aus mindestens einem  $Ca^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -Salz einer organischen

## Carbonsäure und

e) zur Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentration mindestens eine biologisch abbaubare Verbindung zusetzt.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Ein- oder  
5 Mehrkomponentenprodukt zur Verbesserung der Wasserqualität  
biologischer Hälterungssysteme für die funktionale, kausale  
Anwendung nach Bedarf, gekennzeichnet durch einen Gehalt  
(einzelnen oder in Kombination) an

10 1.) mindestens einem leicht- oder schwerlöslichen Al<sup>3+</sup>-,  
Fe<sup>3+</sup>-, TiO<sup>2+</sup>-, ZrO<sup>2+</sup>- oder Ca<sup>2+</sup>-Salz einer organischen  
Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organi-  
schen Carbonsäure;

2.) mindestens einer wasserlöslichen N-freien, biologisch  
abbaubaren organischen Verbindung;

15 3.) mindestens einem löslichen Alkali- oder  
Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure, und

4.) einer Mischung aus mindestens einem Mg<sup>2+</sup>- und Ca<sup>2+</sup>-Salz  
einer organischen Carbonsäure

Die konsequente Nutzung und Verknüpfung der Hälterungssysteme

20 als mikrobiologische und chemische Reaktoren zur Erzielung

der gewünschten Wasserverbesserungen aus einfachen,  
zugesetzten Vorstufen ist neuartig und auch für den Fachmann  
nicht offensichtlich und bringt aufgrund der Einfachheit, der  
kontrollierbaren und beherrschbaren Prozesse und der völligen  
25 Abwesenheit von potentiell schädigenden Nebeneffekten und -  
wirkungen gegenüber den Lösungen nach dem Stand der Technik  
erhebliche und innovative Vorteile. Ein besonderer Vorteil

der Erfindung ist auch darin zu sehen, daß sie eine getrennte oder gemeinsame Lösung der geschilderten Teilprobleme ermöglicht.

5 Im folgenden werden die erfindungsgemäßen Detaillösungen beschrieben:

A) Senkung der Phosphatkonzentrationen

Dies erfolgt vornehmlich mit Salzen von  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  und  $TiO^{2+}$  bzw.  $ZrO^{2+}$  mit organischen Carbonsäuren, z. B. mit deren Acetaten, Formiaten, Tartraten und insbesondere Citraten.

10 Neben den stark phosphatbindenden Metallionen  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $TiO^{2+}$ ,  $ZrO^{2+}$  können auch Calciumsalze organische Carbonsäuren auf ähnliche Weise eingesetzt werden, allerdings mit erheblich kleinerem Phosphateliminierungsvermögen. Auch Gemische der Salze organischer Säuren mit den zugrundeliegenden organischen Säuren oder anderen organischen Säuren sind mit gleichem Erfolg einsetzbar, z.B.

Aluminiumcitrat plus Citronensäure,

Eisen(III)citrat plus Citronensäure,

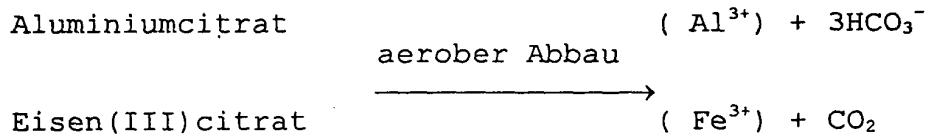
Eisen(III)citrat plus Weinsäure.

---

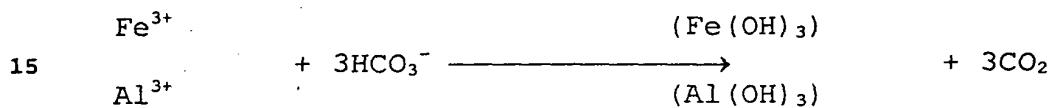
20 Ferner ist es auch möglich, schwerlösliche Salze der genannten Metalle mit organischen Säuren in fester Form (Pulver, Granulat, Tabletten) als Depot-Phosphateliminierer dem Filtersystem oder allgemein dem Hälterungssystem zuzusetzen.

Das Prinzip wird im folgenden für  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Salze dargestellt, gilt aber entsprechend auch für  $\text{TiO}^{2+}$ - und  $\text{ZrO}^{2+}$ -Salze.

5 Werden dem Hälterungswasser  $\text{Al}^{3+}$  und/oder  $\text{Fe}^{3+}$ -Salze von Carbonsäuren zugesetzt, so wird zunächst keine Flockung und Trübung beobachtet. Erst beim aeroben biologischen Abbau im Filtersystem nach



Bei der sich direkt anschließenden Bildung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oder  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  gemäß



wird Phosphat angelagert und zusammen mit den Hydroxiden ausgefällt.

20 Die ausgefallenen Metallhydroxide mit coflokkuliertem Phosphat sammeln sich im Filterschlamm an und werden bei der regelmäßigen Filterreinigung eliminiert.

---

Durch regelmäßigen Zusatz der organischen Metallsalze, z. B. als wäßrige Lösung, zu dem Hälterungswasser lässt sich der Phosphatanstieg völlig verhindern.

25 Im Gegensatz zur Phosphatfällung mit anorganischen  $\text{Al}^{3+}$ - oder  $\text{Fe}^{3+}$ -Salzen beinhaltet die erfundungsgemäße Phosphat-Fällung gravierende und überraschende Vorteile:

- Es entsteht keine Trübung und Flockenbildung im Wasser,
- der Prozess läuft weitgehend im biologisch aktiven Filtersystem ab,
- die organischen Metallsalze verhalten sich

5 toxikologisch neutral,

ökologisch neutral,

carbonathärteneutral.

- Es werden keine sich anreichernden Fremdionen zugesetzt.
- Es wird durch aeroben Abbau der Carbonsäureanionen lediglich  $\text{CO}_2$  erzeugt, welches den  $\text{CO}_2$ -Gehalt positiv beeinflußt bzw. den  $\text{CO}_2$ -Verbrauch z. T. ausgleicht.

Die sich einstellenden Phosphat-Konzentrationen sind für jedes Metall typisch:

Für Fe Citrat: ca. 0,0 - 0,2 mg/l,

15 für Al Citrat: ca. 0,0 - 0,5 mg/l,

für Ca Citrat: ca. 0,5 - 1,5 mg/l.

Sehr gute Phosphat-Eliminierungserfolge werden erreicht, wenn dem Hälterungswasser wöchentlich bis zweiwöchentlich 1 mg/l bis 100 mg/l, vorzugsweise 10 mg/l bis 40 mg/l Aluminiumcitrat, Eisencitrat oder deren Gemische zugesetzt

werden. Die phosphat-eliminierende Wirkung ist von der eingebrachten Menge an Metallkation abhängig.

B) Senkung der Nitratkonzentration bzw. Begrenzung des  $\text{NO}_3^-$ -Anstiegs durch N-freie, lösliche organische Verbindungen

5 Werden dem Hälterungswasser regelmäßig N-freie, organische, abbaubare Substanzen zugesetzt, wird auch ohne das Vorhandensein von Anaerobreaktoren der Anstieg der Nitratkonzentration verlangsamt bzw. begrenzt und eine Nitratkonzentration erreicht, die sich auf einem mittleren Niveau einpendelt. Ohne Behandlung mit diesen erfindungsgemäßen Wasserzusätzen steigt der Nitratgehalt monoton und unbegrenzt immer weiter an. Da der Grund für den verhinderten oder gebremsten Nitratanstieg in einer partiellen Denitrifikation in anaeroben Mikrobereichen im Filter liegt, wird parallel zur Verlangsamung, Limitierung des Nitratanstieges auch der nitrifikationsbedingte Verlust an Carbonathärte ( $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration) gehemmt oder limitiert.

15

Als nitratreduzierende, wasserlösliche Verbindungen lassen sich im Prinzip alle biologisch abbaubaren organischen Verbindungen einsetzen, vorzugsweise aber aliphatische Verbindungen wie beispielsweise Alkohole, z. B. Glycerin, Sorbit, Ethanol, Zucker, z. B. Pentosen, Hexosen, Saccharose, Carbonsäuren, z.B. Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure und Weinsäure. Sehr bewährt haben sich auch Kombinationen zu je

25 gleichen Mengenanteilen von Citronensäure und Saccharose oder Essigsäure und Saccharose.

Setzt man dem Hälterungswasser dreimal wöchentlich bzw. alle zwei Tage 5 - 100 mg/l, vorzugsweise 5 - 40 mg/l der genannten Verbindungen oder Gemische zu, so wird der 30 Nitratanstieg verlangsamt und in Relation zur gewählten

Dosierung bestimmte Nitrat-Höchstkonzentrationen nicht mehr überschritten.

Dosierungsbeispiele für die Kombination Citronensäure/Saccharose sind:

5 a) 3 Dosierungen pro Woche mit 10 mg/l [Citronensäure plus Saccharose (1:1)]: Nitratgrenzkonzentration: 60 - 80 mg/l

b) 3 Dosierungen pro Woche mit 20 mg/l [Citronensäure plus Saccharose (1:1)]: Nitratgrenzkonzentration: 40 mg/l

Bei höheren Dosierungen, z. B. 60 - 100 mg/l dreimal 10 wöchentlich oder häufigeren niedrigen Dosierungen, z. B. täglich 10 mg/l lässt sich die Nitratgrenzkonzentration noch weiter absenken, z. B. bis auf 5 - 10 mg/l  $\text{NO}_3^-$ .

15 Parallel zur  $\text{NO}_3^-$ -Stabilisierung wird auch eine Stabilisierung der Carbonathärte bei Minimalwerten erreicht, unter die die Carbonathärte nicht weiter absinkt.

Die zugesetzten Verbindungen werden vollständig zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  abgebaut. Das gebildete  $\text{CO}_2$  wird von Pflanzen, Algen und nitrifizierenden Bakterien als C-Quelle genutzt.

Durch Einbringen einer Belüftung lässt sich die  $\text{CO}_2$ -Konzentration nach Bedarf nach unten korrigieren.

C) Erhöhung der Carbonathärte bzw. der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration

Bei der vorliegenden erfindungsgemäßen Lösung bedient man sich des folgenden mikrobiologischen/chemischen Prinzips unter Verwendung von  $\text{Na}^+$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Sr}^{2+}$ -Salzen

aliphatischer Carbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure, Ameisensäure, Propionsäure Äpfelsäure und dgl..

Werden Carbonsäuren, z. B. Essigsäure, mikrobiologisch abgebaut, entsteht lediglich  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ :



Setzt man dagegen Salze der Carbonsäuren dem mikrobiologischen Abbau aus, so wird neben  $\text{CO}_2$  entsprechend der Anzahl der eingebrachten negativen Ladungen der Anionen auch Hydrogencarbonat gebildet.



Durch die Einbringung von Salzen von Carbonsäuren in das Hälterungswasser werden nach biologischem Abbau die Hydrogencarbonate gebildet.

Dies mag am Beispiel für Natriumhydrogencarbonat aus organischen Natriumsalzen, z. B. Na-Acetat, Na-Citrat, noch nicht sehr spektakulär wirken, da  $\text{NaHCO}_3$  selbst leicht zugänglich ist. Aber selbst hier besteht bei flüssigen Zubereitungen der große Vorteil der meist - im Vergleich zu  $\text{NaHCO}_3$  - sehr hohen Löslichkeit, beispielsweise Na-Acetat, die hohe Produktkonzentrationen und Reichweiten zulassen.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung organischer Na-Salze anstelle von  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  besteht in der pH-neutralen Anwendung:

- Das Na-Salz organischer Carbonsäuren wirkt pH-neutral, lässt sich mit überschüssiger(n) Carbonsäure(n) sogar sauer im Produkt einstellen. Dies ist naturgemäß mit  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nicht möglich.

5 - Beim biologischen Abbau entsteht (außer bei Formiaten) immer noch  $\text{CO}_2$ , welches ebenfalls einer pH-Erhöhung entgegenwirkt.

Noch besser erkennbar werden die Vorteile der erfindungsgemäßen Problemlösung, wenn man die Einbringung der Hydrogencarbonate der Erdalkalien  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  betrachtet, die bekanntlich als Substanzen nicht zur Verfügung stehen. Durch Zusatz der löslichen  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ -Salze organischer Carbonsäuren lassen sich im Hälterungswasser problemlos die gewünschten Konzentrationen der Hydrogencarbonate aufbauen.

15 Beispiel: (Acetate)



Die Dosierungen orientieren sich an der gewünschten Einstellung oder Erhöhung der Carbonathärte bzw. der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration. 1 mMol/l Na-Salz organischer Carbonsäuren erhöht die Carbonathärte um 2,8 °dH, 1 mMol/l  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ -Salze organischer Carbonsäuren erhöht die Carbonathärte um 5,6 °dH.

25 Die Alkali- oder Erdalkalimetallsalze der organischen Carbonsäuren lassen sich in fester Form (Pulver, Granulat, Tabletten) oder in Form einer wässrigen Lösung dem Hälterungswasser zusetzen.

Als Carbonsäuren bieten sich an:

a) Für  $\text{Na}^+$ -Salze:

Praktisch alle aliphatischen Carbonsäuren, insbesondere  
5 Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure und  
dergleichen.

b) Für  $\text{Mg}^{2+}$ -Salze:

Praktisch alle aliphatischen Carbonsäuren, insbesondere  
insbesondere Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure,  
Weinsäure und dergleichen.

10 c) Für  $\text{Ca}^{2+}$ -Salze:

Alle aliphatischen Carbonsäuren, die wasserlösliche  $\text{Ca}^{2+}$ -  
Salze bilden, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure,  
Propionsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und dergleichen.

d) Für  $\text{Sr}^{2+}$ -Salze:

Alle aliphatischen Carbonsäuren, die wasserlösliche  $\text{Sr}^{2+}$ -  
Salze bilden, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure,  
Propionsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und dergleichen.

D) Erhöhung der Gesamthärte bzw. der Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$ -  
und  $\text{Mg}^{2+}$ -Hydrogencarbonaten

20 Das Prinzip dieser erfindungsgemäßen Problemlösung und alle  
wichtigen Anwendungsdetails wurden unter C) beschrieben. Die  
Vorteile der Methode und der Zubereitungen sind:

- Sehr einfache und sichere, definierte Einstellung und Erhöhung der Gesamthärte,
- problemlose Herstellung und Anwendung von Produktzubereitungen, insbesondere flüssiger Lösungen,

5      - keine Einbringung unerwünschter Fremdionen,

- leichte Einstellung aller gewünschter Mg:Ca-Verhältnisse von  $\infty:1$  bis  $1: \infty$ .

10     - Es werden nur kontrollierte Mengen an  $\text{CO}_2$  erzeugt, die Pflanzen, Algen und autotrophen Mikroorganismen zur C-Versorgung dienen.

15     - Neben den hier beschriebenen, aus organischen Salzen gebildeten  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ -Hydrogencarbonaten lassen sich auch andere anorganische  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -Salze, wie z.B. Chloride oder Sulfate in Kombination zusetzen, so daß sich jede mögliche oder geforderte chemische Zusammensetzung der Gesamthärte realisieren läßt.

#### E) Erhöhung der $\text{CO}_2$ -Konzentration

In den vorhergehenden Problemlösungen A) bis D) wurde bereits beschrieben, daß beim biologischen Abbau organischer Verbindungen im Hälterungssystem  $\text{CO}_2$  gebildet wird. Dies läßt sich zu einem internen, mikrobiologisch arbeitenden  $\text{CO}_2$ -Zufuhrsystem ausbauen. Eine ständige und ausreichende, aber noch nicht organismenschädigende Zufuhr von  $\text{CO}_2$  zum Hälterungswasser erfüllt verschiedene wichtige Funktionen:

- Kohlenstoffdüngung der pflanzlichen Organismen,
- Kohlenstoffversorgung der autotrophen Mikroorganismen, insbesondere der Nitrifikanten,
- Verhinderung des durch  $\text{CO}_2$ -Verbrauch verursachten pH-Anstiegs,
- Einstellung eines definierten pH-Wertes durch Einstellung des  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ -Säure-Base-Gleichgewichts,
- Eingriff in das Kalk/ $\text{CO}_2$ -Gleichgewicht und Verhinderung der chemischen und biologischen Kalkausfällung.

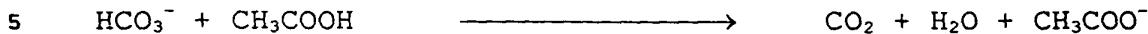
10 Es hat sich gezeigt, daß  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen zwischen 1 und 25 mg/l, vorzugsweise 5 - 15 mg/l im optimalen Bereich liegen. Potentielle  $\text{CO}_2$ -Schädigungen von Fischen und anderen Wasserorganismen treten hier noch nicht auf. Da  $\text{CO}_2$  ständig im Hälterungssystem verbraucht wird und Verluste an die 15 Atmosphäre auftreten, muß  $\text{CO}_2$  in der richtigen Menge dem Hälterungswasser zudosiert werden.

20 Dies lässt sich sehr leicht durch eine tägliche oder alle zwei Tage durchzuführende Zudosierung von biologisch abbaubaren organischen Verbindungen, z. B. von aliphatischen organischen Carbonsäuren, Alkoholen und Zuckern erreichen. Besonders bewährt haben sich folgende Verbindungen:

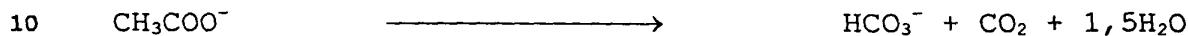
- a) Carbonsäuren: Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure,
- b) Alkohole: Ethanol, Glycerin, Sorbit,

c) Zucker: Pentosen, Hexosen, Saccharose.

Dosiert man die Carbonsäuren allein, so wird in einer chemischen Reaktion aus dem Hydrogencarbonat-Vorrat sofort die äquivalente  $\text{CO}_2$ -Menge freigesetzt:



Bei dem sich anschließenden biologischen Abbau des Carbonsäure-anions wird langsam (innerhalb weniger Stunden bis zu 24 Stunden) das verbrauchte Hydrogencarbonat wieder erzeugt und weiteres  $\text{CO}_2$  gebildet:



Carbonsäuren erzeugen demnach  $\text{CO}_2$  in einem Stufenprozess:

- a) In einer Sekundenreaktion durch Protonierung von  $\text{HCO}_3^-$ ,
- b) in einer wenigen Stunden bis zu 24 Stunden dauernden Reaktion durch oxidativen biologischen Abbau.

Dem Hälterungssystem zugesetzte Alkohole und Zucker werden ausschließlich durch die relativ langsame mikrobiologische Reaktion zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  abgebaut.

---

20 Durch Wahl von Kombinationen verschiedener C-Quellen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Freisetzung lässt sich eine sehr gleichmäßige  $\text{CO}_2$ -Einbringung erreichen, z. B. durch die Kombination aus Citronensäure und Saccharose oder Essigsäure und Saccharose. Die Einzelverbindungen oder Kombinationen werden wie folgt dosiert:

Täglich 1 - 20 mg/l, vorzugsweise 3 - 10 mg/l oder auch alle 2 Tage 2 - 40 mg/l, vorzugsweise 6 - 20 mg/l.

Die erfindungsgemäßen Wasserverbesserungsmittel lassen sich für den im einzelnen definierten funktionalen

5 Verwendungszweck in allen biologischen Hälterungssystemen einsetzen, wie z. B.

- Aquarien (Warmwasser, Kaltwasser, Süßwasser, Salzwasser),
- Gartenteiche, Koi-Teiche,
- Aquaterrarien,

10 - Großaquarien (Zoos, öffentliche Aquarien).

Das erfindungsgemäße Mittel wird in Form von Einzelkomponentenprodukten oder als Mehrkomponentenprodukte, z.B. als Packung für 100 bis 1000 l Hälterungssystem, vorzugsweise als wässriges Konzentrat bereitgestellt. Hierbei können die einzelnen Komponenten 1.) bis 4.) in dem Konzentrat in den den zuvor genannten Dosierungsempfehlungen entsprechenden Mengen vereinigt sein. Die einzelnen Komponenten können aber auch einzeln oder in verträglicher Mischung in der der Dosiermenge entsprechenden Einzeldosis oder in größeren Menge

20 in fester Form z.B. als Pulver, Granulate, Extrudate, Perlen, Kapseln oder in Tabletten oder flüssiger Form abgepackt sein. In dieser Form können dann die einzelnen Teilprobleme einzeln oder in beliebiger Kombination durch Zusatz einzelner Komponenten oder -mischungen gelöst werden. Genaue Angaben über die Dosierung der Konzentrate Einzelkomponenten oder Mischungen finden sich auf der Verpackung oder dem Beipackzettel.

Die Dosierfrequenz ergibt sich aus der funktionalen Verwendung. Sie reicht von täglich über alle zwei Tage und einmal oder zweimal pro Woche bis zu einmal pro zwei Wochen, oder nach Bedarf.

5 Zusatzbehandlungen bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Produkte:

Da bei den beschriebenen meist oxidativen Abbauprozessen die zum vollständigen Abbau erforderliche Menge an Sauerstoff verbraucht wird, wird zweckmäßigerweise neben dem Einsatz des erfindungsgemäßen Wasserbehandlungsmittels eine Zusatzbehandlung durchgeführt. So kann es, - da der Sauerstoff des mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehenden Hälterungswassers auf ca. 8 - 10 mg/l (15 - 25 °C) beschränkt ist - erforderlich werden, während der Wasserbehandlung Sauerstoff zuzuführen, um nicht eine O<sub>2</sub>-Mangelsituation zu verursachen.

15 Durch permanente milde feinblasige Belüftung oder Zusatz einer zum O<sub>2</sub>-Bedarf äquivalenten Menge an Wasserstoffperoxid wird die beschriebene Wasserbehandlung auch sauerstoffneutral und damit umweltneutral.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Verbesserung der Wasserqualität von biologischen Hälterungssystemen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Hälterungssystem einzeln oder in beliebiger Kombination

5

a) zur Senkung der Phosphatkonzentration mindestens ein leicht- oder schwerlösliches  $Al^{3+}$ -,  $Fe^{3+}$ -,  $TiO^{2+}$ -,  $ZrO^{2+}$ - oder  $Ca^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure;

10

b) zur Senkung der Nitratkonzentration bzw. Begrenzung des Nitratanstiegs mindestens eine wasserlösliche N-freie, biologisch abbaubare organische Verbindung;

15

c) zur Erhöhung der Carbonathärte bzw. der  $HCO_3^-$ -Konzentration mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure;

20

d) zur Erhöhung der Gesamthärte bzw. der Konzentration an  $Ca^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -hydrogencarbonaten eine Mischung aus mindestens einem  $Ca^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure, und

e) zur Erhöhung der  $CO_2$ -Konzentration mindestens eine biologisch abbaubare Verbindung zusetzt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Senkung der Phosphatkonzentration ein  $\text{Al}^{3+}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{TiO}^{2+}$ -,  $\text{ZrO}^{2+}$ - und/oder  $\text{Ca}^{2+}$ -acetat, -formiat, -tartrat und/oder insbesondere -citrat zusetzt.

5 3.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man wöchentlich bis zweiwöchentlich 1 bis 100, vorzugsweise 10 bis 40 mg/l Aluminium- und/oder Eisen(III)citrat zusetzt.

10 4.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Senkung der Nitratkonzentration bzw. Begrenzung des Nitratanstiegs mindestens eine aliphatische Verbindung, z.B. einen Alkohol, einen Zucker oder eine Carbonsäure zusetzt.

15 5.) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Glycerin, Sorbit oder Ethanol, eine Pentose, eine Hexose oder Saccharose, oder Essig-, Citronen-, Wein- oder Milchsäure zusetzt.

20 6.) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus Citronen- oder Essigsäure und Saccharose oder insbesondere ein Gemisch aus Citronensäure, Weinsäure und Saccharose zusetzt.

25 7.) Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man jeden zweiten Tag oder dreimal wöchentlich 15 bis 100, vorzugsweise 5 bis 40 mg/l an der Verbindung bzw. dem Gemisch zusetzt.

8.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erhöhung der Carbonathärte bzw. der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer aliphatischen Carbonsäure zusetzt.

9.) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Alkali- bzw. Erdalkalimetallsalz der Citronen-, Essig-, Milch-, Wein-, Ameisen-, Propion- oder Äpfelsäure zusetzt.

10.) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man soviel und so oft Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetalsalz zusetzt, daß die gewünschte Carbonathärte erreicht wird und aufrechterhalten bleibt.

15 11.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erhöhung der Gesamthärte bzw. der Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -hydrogencarbonaten ein Gemisch aus  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ -Salzen von organischen Carbonsäuren zusetzt.

20 12.) Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man zur beliebigen Steuerung der Zusammensetzung der Gesamthärte des weiteren  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -chloride und/oder -sulfate zusetzt.

13.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration täglich oder alle 25 zwei Tage eine Carbonsäure und/oder einen Alkohol und/oder einen Zucker zusetzt.

14.) Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man Glycerin, Sorbit oder Ethanol, eine Pentose, eine Hexose oder Saccharose, oder Essig-, Citronen- oder Milchsäure zusetzt.

5 15.) Verfahren nach einem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß man täglich 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10 mg/l bzw. alle zwei Tage 2 bis 40, vorzugsweise 6 bis 20 mg/l an der biologisch abbaubaren Verbindung oder einer Mischung solcher Verbindungen zusetzt.

16.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich eine dem O<sub>2</sub>-Bedarf des Hälterungssystems äquivalente Menge Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid zuführt.

15 17.) Ein- oder Mehrkomponentenprodukt zur Verbesserung der Wasserqualität biologischer Hälterungssysteme für die funktionale, kausale Anwendung nach Bedarf, gekennzeichnet durch einen Gehalt (einzelnen oder in Kombination) an

20 1.) mindestens einem leicht- oder schwerlöslichen Al<sup>3+</sup>-, Fe<sup>3+</sup>-, TiO<sup>2+</sup>-, ZrO<sup>2+</sup>- oder Ca<sup>2+</sup>-Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure;

25 2.) mindestens einer wasserlöslichen N-freien, biologisch abbaubaren organischen Verbindung;

3.) mindestens einem löslichen Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure, und

4.) einer Mischung aus mindestens einem  $Mg^{2+}$ - und  $Ca^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure

18.) Ein- oder Mehrkomponentenprodukt nach Anspruch 17, enthaltend einzeln oder in Kombination

5

1.) ein  $Al^{3+}$ -,  $Fe^{3+}$ -,  $TiO^{2+}$ -,  $ZrO^{2+}$ - und/oder  $Ca^{2+}$ -acetat, -formiat, -tartrat und/oder insbesondere -citrat;

10

2.) Glycerin, Sorbit oder Ethanol, eine Pentose, eine Hexose oder Saccharose, oder Essig-, Citronen-, Wein- oder Milchsäure;

15

3.) ein Alkali- bzw. Erdalkalimetallsalz der Citronen-, Essig-, Milch-, Wein-, Ameisen-, Propion- oder Äpfelsäure und

4.) ein  $Ca^{2+}$  oder  $Mg^{2+}$ - Salz oder ein Gemisch aus  $Ca^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -salzen organischer Carbonsäuren gegebenenfalls in Mischung mit  $Ca^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -chloriden und/oder -sulfaten.

Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Verbesserung der Wasserqualität bzw. Korrektur und Einstellung wichtiger chemischer Wasserparameter von biologischen Hälterungssystemen, wie

5 Aquarien (Warmwasser, Kaltwasser, Süßwasser, Salzwasser), Gartenteiche, Koi-Teiche, Aquaterrarien und Großaquarien (Zoos, öffentliche Aquarien), bei welchen man dem Hälterungssystem einzeln oder in beliebiger Kombination

a) zur Senkung der Phosphatkonzentration mindestens ein leicht- oder schwerlösliches  $Al^{3+}$ -,  $Fe^{3+}$ -,  $TiO^{2+}$ -,  $ZrO^{2+}$ - oder  $Ca^{2+}$ -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure;

15 b) zur Senkung der Nitratkonzentration bzw. Begrenzung des Nitratanstiegs mindestens eine wasserlösliche N-freie, biologisch abbaubare organische Verbindung;

c) zur Erhöhung der Carbonathärte bzw. der  $HCO_3^-$ -Konzentration mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure;

20 d) zur Erhöhung der Gesamthärte bzw. der Konzentration an  $Ca^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -hydrogencarbonaten eine Mischung aus mindestens einem  $Ca^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -Salz von organischen Carbonsäuren, und

e) zur Erhöhung der  $CO_2$ -Konzentration mindestens eine biologisch abbaubare Verbindung zusetzt

25 und ein dabei verwendbares Ein- oder Mehrkomponentenprodukt.